PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292713
(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. C08L 33/02
B32B 27/16
B32B 27/30
C08J 3/24
C08J 7/04
C08K 5/05
C08K 5/56

(21)Application number : 2002-098564
(22)Date of filing : 01.04.2002

(71)Applicant : RENGO CO LTD
(72)Inventor : HORI MICHIKO
HASHIMOTO OSAMU
SAKATA SUSUMU
FUJITA MASAO

(54) GAS-BARRIER RESIN COMPOSITION AND GAS-BARRIER FILM FORMED THEREFROM

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare in high productivity a gas-barrier film retaining its gas-barrier property even under high humidity and scarcely getting discolored.
SOLUTION: A gas-barrier resin composition for the gas-barrier film is obtained by reaction of a polycarboxylic acid-based polymer with (1) an organometallic compound crosslinkable with the carboxy groups of the polymer and (2) a bivalent or higher-valent metal ions to form crosslink sites in the polymer by the reaction of the organometallic compound and the metal ions, respectively, wherein the weight ratio of the polymer to the organometallic compound is (99.9:0.1) to (50:50).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2003－292713
（P2003－292713A）
(43)公開日　平成15年10月15日(2003.10.15)

(51)Int.Cl.⁷		識別記号	FI		テーマコード(参考)
C08L	33/02		C08L	33/02	4F006
B32B	27/16	101	B32B	27/16	101　4F070
	27/30			27/30	A　4F100
C08J	3/24	CER	C08J	3/24	CERZ　4J002
	7/04	CEZ		7/04	CEZP

審査請求　未請求　請求項の数11　ＯＬ　（全 7 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002－98564(P2002－98564)

(22)出願日　平成14年４月１日(2002.4.1)

(71)出願人　000115980
レンゴー株式会社
大阪府大阪市福島区大開４丁目１番186号
(72)発明者　堀　美智子
大阪市福島区大開４丁目１番186号　レンゴー株式会社中央研究所内
(72)発明者　橋本　修
大阪市福島区大開４丁目１番186号　レンゴー株式会社中央研究所内
(74)代理人　100074206
弁理士　鎌田　文二　（外２名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ガスバリア性樹脂組成物及びこれから成形されるガスバリア性フィルム

(57)【要約】
【課題】　高湿度下でもガスバリア性を保持し、生産性の優れた着色の生じにくいガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。
【解決手段】　ポリカルボン酸系ポリマーと、（１）カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物、及び（２）２価以上の金属イオンとを反応させることによって、上記ポリカルボン酸系ポリマーに、上記有機金属化合物との反応による架橋部位及び上記２価以上の金属イオンによる架橋部位を形成させ、上記のポリカルボン酸系ポリマーと有機金属化合物との重量比を９９．９／０．１～５０／５０とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　ポリカルボン酸系ポリマーと、（１）カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物、及び（２）２価以上の金属イオンとを反応させることによって、上記ポリカルボン酸系ポリマーに、上記有機金属化合物による架橋部位及び上記２価以上の金属イオンによる架橋部位を形成させ、上記のポリカルボン酸系ポリマーと有機金属化合物との重量比を９９．９／０．１～５０／５０としたガスバリア性樹脂組成物。

【請求項２】　上記有機金属化合物が、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物から選ばれた少なくとも１種の化合物である請求項１に記載のガスバリア性樹脂組成物。

【請求項３】　上記２価以上の金属イオンが、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオンから選ばれた少なくとも１種のイオンである請求項１又は２に記載のガスバリア性樹脂組成物。

【請求項４】　上記ポリカルボン酸系ポリマーが、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の部分中和物から選ばれた少なくとも１種である請求項１又は２に記載のガスバリア性樹脂組成物。

【請求項５】　請求項１乃至４のいずれかに記載のガスバリア性樹脂組成物から成形されるガスバリア性フィルム。

【請求項６】　請求項１乃至４のいずれかに記載のガスバリア性樹脂組成物を基材の少なくとも片面に塗工したガスバリア性フィルム。

【請求項７】　上記基材が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂から選ばれた少なくとも１種である請求項６に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項８】　上記基材が、セルロース材料からなる請求項６に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項９】　請求項５乃至８のいずれかに記載のガスバリア性フィルムを積層したガスバリア性積層体。

【請求項１０】　ポリカルボン酸系ポリマーにカルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物を反応させ、次いで、２価以上の金属イオンのアルカリ性水溶液を反応させるガスバリア性樹脂組成物の製造方法。

【請求項１１】　ポリカルボン酸系ポリマーにカルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物を反応させると共に、膜状に成形し、次いで、２価以上の金属イオンのアルカリ性水溶液を反応させるガスバリア性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】この発明は、ガスバリア性の樹脂組成物及びこれを用いたガスバリア性フィルムに関する。

2

【０００２】

【従来の技術】食品や薬品の包装分野において、内容物の品質劣化を防ぐ目的で、酸素ガスバリア性等のガスバリア性に優れている包装材料が使用されている。このようなガスバリア性フィルムとしては、ポリ塩化ビニリデンを積層したフィルム、ポリビニルアルコール系樹脂を用いたフィルム等が知られている。特に、上記ポリ塩化ビニリデンを積層したフィルムは、食品包装用として幅広く使用されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ポリ塩化ビニリデンを積層したフィルムは、近年のダイオキシンをはじめとする環境問題から、使用が控えられる傾向にある。

【０００４】また、上記ポリビニルアルコール系樹脂を用いたフィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂が水酸基を含有するため、高湿度下でのガスバリア性が低下する問題点を有する。これに対し、例えば特開平１０－２３７１８０号公報には、ポリアルコール系樹脂とポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の部分中和物とをエステル架橋及びイオン架橋した樹脂をコートしたフィルムが開示されている。このフィルムは、高湿度下でのガスバリア性が向上するものの、エステル化反応を行うために高温・長時間の反応が必要となり、また、生産性が問題となる。さらに、得られるコート層が着色するという問題点を有する。

【０００５】また、特開２００１－３１０４２５号公報には、ポリアクリル酸と架橋剤成分とからなるガスバリア性フィルムが開示されているが、得られるフィルムのガスバリア性は、必ずしも十分とはいい難い場合がある。

【０００６】そこで、この発明は、高湿度下でもガスバリア性を保持し、生産性の優れた着色の生じにくいガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。

【０００７】

【課題を解決するための手段】この発明は、ポリカルボン酸系ポリマーと、（１）カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物、及び（２）２価以上の金属イオンとを反応させることによって、上記ポリカルボン酸系ポリマーに、上記有機金属化合物による架橋部位及び上記２価以上の金属イオンによる架橋部位を形成させ、上記のポリカルボン酸系ポリマーと有機金属化合物との重量比を９９．９／０．１～５０／５０とすることにより、上記の課題を解決したのである。

【０００８】カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物をポリカルボン酸系ポリマーと反応させて架橋部位を形成するので、得られる樹脂組成物の耐熱水性を向上させることができる。また、２価以上の金属イオンによってポリカルボン酸系ポリマーに架橋部位を設けるので、得られる樹脂組成物の耐熱水性をより向上させるこ

とができると共に、高湿度下でのガスバリア性を向上させることができる。

【０００９】さらに、カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物の使用量を所定範囲とするので、最終的に得られる樹脂組成物の外観を損なうことなく高湿度下でのガスバリア性を高めることができる。さらにまた、カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物を用いることで反応条件をエステル化反応に比べて温和な条件で行うことができ、生産性を向上させることができる。また、カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物と２価以上の金属イオンによって架橋させるので、生産性の向上と共に、耐熱水性とガスバリア性をさらに向上させることができる。

【００１０】

【発明の実施の形態】以下において、この発明について詳細に説明する。この発明にかかるガスバリア性樹脂組成物は、ポリカルボン酸系ポリマーと、（１）カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物（以下、「特定有機金属化合物」と称する。）、及び（２）２価以上の金属イオンとを反応させることによって、上記ポリカルボン酸系ポリマーに、上記特定有機金属化合物による架橋部位及び上記２価以上の金属イオンによる架橋部位を形成させた組成物である。

【００１１】上記ポリカルボン酸系ポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、アクリル酸－メタクリル酸コポリマー等のカルボキシル基を有するモノマーの単独重合体又は共重合体をいう。また、上記のポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸－メタクリル酸コポリマー等のカルボキシル基を有するモノマーの単独重合体又は共重合体の部分中和物等があげられる。この中でも、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸及びそれらの部分中和物が好適である。

【００１２】上記のカルボキシル基を有するモノマーの単独重合体又は共重合体を部分中和するためのアルカリ性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の水酸化金属塩、アンモニア等があげられる。上記の部分中和物は、ポリカルボン酸系ポリマー水溶液へ上記水酸化金属塩を添加し、反応させることにより得られる。

【００１３】上記部分中和物の中和度は、特に限定されないが、カルボキシル基に対するモル比で２～３０％が好ましく、５～２０％がより好ましい。２％より少ないと、上記特定有機金属化合物との反応性が低下し、生産性が低下する傾向がある。一方、３０％より多いと、上記特定有機金属化合物との反応点自体が少なくなり、最終的な樹脂組成物のガスバリア性が低下する傾向がある。

【００１４】上記ポリカルボン酸系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、２０００～５００，０００が好ましく、２０，０００～４００，０００がより好ましい。２０００より小さいと、最終的に得られる樹脂組成物のガスバリア性が悪くなる傾向がある。一方、５００，０００より大きいと、水溶液とした場合の粘度が高くなりすぎるため好ましくない。

【００１５】上記の特定有機金属化合物とは、上記カルボン酸系ポリマーに架橋部位を形成させることのできる有機金属化合物をいう。このような特定有機金属化合物としては、下記一般式（１）で表されるような金属アルコキシド、金属キレート、及びこれらの部分加水分解物等であれば、特に限定されない。

【００１６】$R^1_m M(OR^2)_n$　（１）

上記式（１）中において、Mはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素からなる群から選択される金属元素である。また、mは０又は正の整数、nは１以上の整数を表し、m＋nは金属元素Mの原子価と一致する。さらに、R^1は水素原子、酸素原子、水酸基、アルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基、アミノ基、アルキルアミノ基等を表し、mが２以上の場合、それぞれのR^1は、同一であってもよく、異なっていてもよい。さらにまた、R^2は水素原子、アルキル基、アシル基、カルボキシアシル基、アリール基、不飽和脂肪族残基等を表し、nが２以上の場合、それぞれのR^2は、同一であってもよく、異なっていてもよい。

【００１７】上記の特定有機金属化合物を用いることにより、炭酸ジルコニウムアンモニウム等の無機金属錯体等に比べて、より良好なガスバリア性樹脂組成物を得ることができる。これは、上記無機金属錯体は、水溶液中ではたやすく分解するため、添加直後にポリカルボン酸系ポリマーのゲル化がおこり、得られるガスバリア性樹脂組成物の成形が困難となる場合があるのに対し、上記特定有機金属化合物は、水溶液中での安定性が上記無機金属錯体より高いため、添加して架橋がおこり始めるまでに成形する余裕があるからである。

【００１８】上記特定有機金属化合物の具体例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンエチルアセトアセテート、チタンオクタンジオレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等の有機チタン化合物、ジルコニウムノルマルプロピレート、ジルコニウムノルマルブチレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、ジルコニウムビスアセチルアセトネート、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセトネート、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムトリブトキシステ

アレート等の有機ジルコニウム化合物、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロピレート、アルミニウムトリブチレート、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウム有機酸キレート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロピルシリケート、テトラノルマルブチルシリケート、ブチルシリケートダイマー、テトラ（２－エチルヘキシル）シリケート、テトラメチルシリケート、ケイ素アセチルアセトネート、ケイ素テトラアセチルアセトネート、ポリケイ素アセチルアセトネート、ケイ素エチルアセトアセテート、ケイ素オクタンジオレート、ケイ素ラクテート、ケイ素トリエタノールアミネート、ポリヒドロキシケイ素ステアレート、ケイ素ノルマルプロピレート、ケイ素モノアセチルアセトネート、ケイ素ビスアセチルアセトネート、ケイ素モノエチルアセトアセテート、ケイ素ビスエチルアセトネート、ケイ素アセテート、ケイ素トリブトキシステアレート等の有機ケイ素化合物等があげられる。

【００１９】上記のポリカルボン酸系ポリマーと特定有機金属化合物との重量比は、ポリカルボン酸系ポリマー／特定有機金属化合物＝９９．９／０．１～５０／５０がよく、９９／１～８０／２０が好ましい。特定有機金属化合物が０．１重量%より少ないと、樹脂組成物の耐水性が低くなる。一方、５０重量%より高いと、塗工液の粘度が高くなる傾向にあり、塗工できない場合がある。

【００２０】上記の２価以上の金属イオンとは、上記ポリカルボン酸系ポリマーのカルボキシル基とイオン結合を形成し、２価以上の正イオンを有するものである。この金属イオンは、２価以上の正イオンを有するので、２つ以上のカルボキシル基とイオン結合を形成することができ、上記カルボン酸系ポリマーに架橋部位を形成させることができる。

【００２１】上記２価以上の金属イオンとしては、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、アルミニウムイオン、鉄イオン等があげられる。この中でも、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオンが好適に用いられる。これらは、少なくとも１種が使用され、１種のみの使用であっても、２種以上を併用してもよい。

【００２２】上記２価の金属イオンは、アルカリ性水溶液の状態で使用されるのがよい。この状態で使用すると、金属イオンとカルボキシル基の対イオンとの交換反応が進み、イオン架橋部位が形成され、組成物が安定する。このアルカリ水溶液としては、金属塩の水酸化物等の水溶液があげられ、アルコール等を含むアルコール性水溶液を用いてもよい。具体的には、水酸化マグネシウム水溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水溶液等が好適に用いられる。

【００２３】上記のガスバリア性樹脂組成物は、ポリカルボン酸系ポリマーに上記特定有機金属化合物を反応させ、次いで、２価以上の金属イオンのアルカリ性水溶液を反応させることにより製造することができる。上記の特定有機金属化合物との反応における反応条件は、上記特定有機金属化合物の種類にもよるが、１００～２３０℃で、１秒～６０分間が好ましい。

【００２４】また、上記の２価以上の金属イオンとの反応は、ポリカルボン酸系ポリマーと上記特定有機金属化合物との架橋反応物に上記の２価以上の金属イオンの水溶液を塗布したり、上記架橋物を上記の２価以上の金属イオンの水溶液に浸漬することによって行われる。このときの反応条件は、１０～１２０℃で、１秒～６０分間が好ましい。

【００２５】上記のガスバリア性樹脂組成物の成形は、ポリカルボン酸系ポリマーに特定有機金属化合物を混合した段階までで行うのがよい。加熱してポリカルボン酸系ポリマーと特定有機金属化合物との架橋反応を行って架橋部位を形成させると、成形が困難となる場合が多いからである。

【００２６】上記ポリカルボン酸系ポリマーと上記特定有機金属化合物との混合液の調製は、各成分を水に溶解させる方法、各成分の水溶液を混合する方法等が適用できる。また、水以外にアルコール等の溶剤、水／アルコール等の混合溶媒を用いてもよい。

【００２７】成形方法としては、上記混合液を、Ｔダイ等から押し出して加熱することにより、膜状に成形してフィルムとする方法、上記混合液をガラス板やプラスチックフィルム等へ流延して膜状に成形する方法、上記混合液を基材の少なくとも片面に塗工して加熱することにより、フィルムを基材に積層した積層体を製造する方法、上記混合液を基材の原料樹脂と共押出しながら加熱することにより、フィルムを基材に積層した積層体を製造する方法、上記のＴダイ等から押し出し、加熱して得られたフィルムを基材に接合することにより、フィルムを基材に積層した積層体を製造する方法等があげられる。

【００２８】得られたフィルム又は積層体の上記混合液塗布層側に、２価以上の金属イオンの水溶液を塗布したり、上記フィルム又は積層体を上記の２価以上の金属イオンの水溶液に浸漬して反応させることにより、２価以上の金属イオンによる架橋部位を形成させ、ガスバリア性を有するフィルム又は積層体が得られる。

【００２９】上記基材としては、上記ガスバリア性樹脂組成物を積層することにより積層体全体にガスバリア性が付与されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の合成樹脂や、セロハン、紙等のセルロース材料等があげられる。また、上記基材の形状としては、フィルム状、シート状、各種容器等の成形体等、任意の形状を採用することができる。

【００３０】この発明においては、上記のポリカルボン酸系ポリマーと特定有機金属化合物とを含む溶液中に、水膨潤性のバーミキュライトやモンモリロナイト等の無機平板状粒子を添加することができる。これを成形することによって、最終的なガスバリア性組成物の性能をさらに高めることができる。

【００３１】

【実施例】以下に実施例及び比較例をあげてこの発明をさらに具体的に説明する。まず、使用した物質、評価方法、及びポリアクリル酸の部分中和物の調製法について示す。

（ポリカルボン酸系ポリマー）

・ポリアクリル酸：和光純薬工業(株)製、試薬一級、重量平均分子量約２５万（架橋剤）

・チタンラクテート：チタンラクテートーイソプロピルアルコール溶液（松本製薬工業（株）製　ＴＣ－３１０）

・酢酸ジルコニウム：酢酸ジルコニウム水溶液（松本製薬工業（株）製　ＺＢ－１１５）

・ポリビニルアルコール（和光純薬工業（株）製；ポリビニルアルコール１０００、完全ケン化型）（以下、「ＰＶＡ」と略する。）

・デンプン：溶性デンプン（キシダ化学（株）製；試薬）

・炭酸ジルコニウムアンモニウム：炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液（キシダ化学（株）製；試薬）

【００３２】［酸素透過度］酸素透過試験器（Ｍｏｄｅｒｎ　Ｃｏｎｔｏｒｏｌ社製；ＯＸ－ＴＲＡＮ２／２０）により、対象のフィルムの２３℃、相対湿度８０％の雰囲気下における酸素透過度を測定した。なお、酸素透過度は、フィルムの厚みやガスバリア性樹脂組成物層の厚み等によって変化するので、下記の式にしたがって、ガスバリア性樹脂組成物層１μｍあたりの酸素透過度を算出した。

$1/P_{total} = 1/P_{sample} + 1/P_{base}$

上記式において、P_{total} は測定結果を、P_{sample} はガスバリア性樹脂組成物層の酸素透過度を、P_{base} は基材フィルムの酸素透過度を示す。

【００３３】［耐熱水性］８０℃の温水中に、対象のフィルムを３０分間浸漬し、ガスバリア性樹脂組成物層の重量減少を測定した。その結果を、下記の基準で評価した。

○：重量の残存率が１００％

△：重量の残存率が５０％以上１００％未満

×：重量の残存率が５０％未満

【００３４】［外観］対象のフィルムの外観を下記の基準で評価した。

○：基材フィルムのみと比較して差なし

×：着色する

××：ガスバリア性樹脂組成物層が剥離・膨潤する

【００３５】［ポリアクリル酸の部分中和物の調製］ポリアクリル酸をイオン交換水に固形分５重量％となるように溶解した。ポリアクリル酸のカルボキシル基に対して、１０モル％の水酸化ナトリウムを添加し、中和度１０％のポリアクリル酸部分中和物（以下、「ＰＡＡ－Ｎａ」と略する。）を調製した。

【００３６】（実施例１～７）上記のＰＡＡ－Ｎａの固形分に対して表１に示す配合比となるようにＰＡＡ－Ｎａ水溶液に表１に記載の架橋剤を混合した。これらの混合水溶液を延伸ポリエステルフィルム（東洋紡績(株)製：Ｅ５１００、厚さ：１２μｍ）のコロナ処理面に乾燥後の塗膜厚みが１μｍとなるように、メイヤーバーで塗工した。８０℃で２分間乾燥後、表１に記載の熱処理温度で５分間、熱風乾燥機中で熱処理を行った。次いで、表１に示す金属イオン水酸化物（和光純薬工業(株)製；試薬）の０．２重量％水溶液に３０分間浸漬処理を行い、イオン架橋を行った。その後、水洗して１００℃で２分間乾燥を行い、積層体フィルムを得た。得られた積層体フィルムを用いて、上記の方法にしたがって、酸素透過度、耐熱水性、及び外観について評価した。

【００３７】（比較例１～５）上記のＰＡＡ－Ｎａの固形分に対して表１に示す配合比となるようにＰＡＡ－Ｎａ水溶液に表１に記載の架橋剤を混合した。これらの混合水溶液を用いて実施例１と同様にして、熱処理、イオン架橋及び乾燥を行って積層体フィルムを得た。得られた積層体フィルムを用いて、上記の方法にしたがって、酸素透過度、耐熱水性、及び外観について評価した。

【００３８】（比較例６）イオン架橋及びその後の操作をしなかった以外は、実施例１と同様にして積層体フィルムを得た。得られた積層体フィルムを用いて、上記の方法にしたがって、酸素透過度、耐熱水性、及び外観について評価した。

【００３９】（比較例７）第１段目の架橋剤を添加せず、熱処理を行わなかった以外は、実施例１と同様にして積層体フィルムを得た。得られた積層体フィルムを用いて、上記の方法にしたがって、酸素透過度、耐熱水性、及び外観について評価した。

【００４０】

【表１】

9 10

		第1段目の架橋					第2段目の架橋	物性		
		ポリカルボン酸系ポリマー	中和度（モル%）	架橋剤	配合比*1（重量比）	熱処理温度（℃）	金属イオン水酸化物	酸素透過度*2	耐熱水性	外観
実施例	1	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	$Ca(OH)_2$	1.7	○	○
	2	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	$Mg(OH)_2$	1.7	○	○
	3	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	$Ba(OH)_2$	1.7	○	○
	4	PAA-Na	10	チタンラクテート	80/20	180	$Ca(OH)_2$	2.0	○	○
	5	PAA-Na	10	チタンラクテート	70/30	180	$Ca(OH)_2$	2.1	○	○
	6	PAA-Na	10	チタンラクテート	60/40	180	$Ca(OH)_2$	3.7	○	○
	7	PAA-Na	10	酢酸ジルコニウム	98/2	180	$Ca(OH)_2$	2.4	○	○
比較例	1	PAA-Na	10	PVA	70/30	180	$Ca(OH)_2$	6.0	△	×
	2	PAA-Na	10	デンプン	70/30	180	$Ca(OH)_2$	11.4	△	○
	3	PAA-Na	10	デンプン	95/5	180	$Ca(OH)_2$	30.5	△	○
	4	PAA-Na	10	チタンラクテート	40/60	180	—*3	—	—	—
	5	PAA-Na	10	炭酸ジルコニウムアンモニウム	98/2	180	—*3	—	—	—
	6	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	なし	>200	○	○
	7	PAA-Na	10	なし	100/0	なし	$Ca(OH)_2$	測定不可	×	××

*1:配合比は、ポリカルボン酸系ポリマー／架橋剤の重量比を示す。
*2:酸素透過度は、ガスバリア性樹脂組成物層の厚みの酸素透過度を示し、その単位は、「cc·1μm/m^2·1day·atm」である。
*3:塗工液調製時にゲル化して塗工不可

【００４１】
【発明の効果】この発明にかかるガスバリア性樹脂組成物及びこれから得られるフィルム又は積層体は、特定有機金属化合物によってポリカルボン酸系ポリマーに架橋部位を設けるので、得られる架橋されたポリカルボン酸系ポリマーの耐熱水性を向上させることができる。
【００４２】また、２価以上の金属イオンによってポリカルボン酸系ポリマーに架橋部位を設けるので、耐熱水性をより向上させることができると共に、高湿度下でのガスバリア性を向上させることができる。
＊【００４３】さらに、特定有機金属化合物の使用量を所定範囲とするので、最終的に得られる樹脂組成物の外観を損なうことなく高湿度下でのガスバリア性を高めることができる。
【００４４】さらにまた、特定有機金属化合物を用いることで反応条件をエステル化反応に比べて温和な条件で行うことができ、生産性を向上させることができる。また、特定有機金属化合物と２価以上の金属イオンによって架橋させるので、生産性の向上と共に、耐熱水性とガスバリア性をさらに向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.[7]	識別記号	FI	テーマコード（参考）
C08K 5/05		C08K 5/05	
5/56		5/56	

(72)発明者 坂田 進
大阪市福島区大開４丁目１番186号 レンゴー株式会社中央研究所内
(72)発明者 藤田 真夫
大阪市福島区大開４丁目１番186号 レンゴー株式会社中央研究所内

Ｆターム(参考) 4F006 AA02 AA12 AA35 AA38 AB24
AB67 AB73 BA05 CA07 DA04
EA01 EA05
4F070 AA29 AB01 AB14 AC36 AC52
AC67 GA01 GA03 GA06 GB02
GC02 GC09
4F100 AA02A AA02C AH06A AH06C
AH08A AH08C AJ04B AK03B
AK25A AK25C AK41 AK41B
AK46B AK62B AK66B AT00A
AT00B AT00C BA01 BA02
BA03 BA06 BA10A BA10C
BA15 CA02A CA02C EH46
EH46A EH46C EJ55 GB15
GB23 JB07 JD02A JD02C
JD03 JJ03 JL02 JN28 YY00A
YY00C
4J002 BG011 DE067 EC076 EG016
EX036 EZ006 FD146 FD147